

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-302088

(43)公開日 平成9年(1997)11月25日

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08G 73/10	NTE		C08G 73/10	NTE
69/10	NRN		69/10	NRN

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全4頁)

(21)出願番号 特願平8-124774

(22)出願日 平成8年(1996)5月20日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 中藤 毅

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 富田 雅之

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 蔵持 まゆみ

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】ポリスクシンイミドの製造方法

(57)【要約】

【課題】 高分子量のポリスクシンイミドを簡便に、しかも高転化率で得る。

【解決手段】 ポリマー原料粉末を実質的に固相状態を保ちながら、攪拌下、重合させて粉体状のポリスクシンイミドを製造する方法において、ポリマー原料100重量部に対し、触媒0.1~30重量部および重合促進剤0.1~100重量部を原料粉末中に存在させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマー原料粉末を実質的に固相状態を保ちながら、攪拌下、重合させて粉体状のポリスクシンイミドを製造する方法において、ポリマー原料100重量部に対し、触媒0.1～30重量部及び重合促進剤0.1～100重量部を原料粉末中に存在させることを特徴とするポリスクシンイミドの製造方法。

【請求項2】 触媒の含有量が、ポリマー原料100重量部に対し、0.5～25重量部であることを特徴とする請求項1記載のポリスクシンイミドの製造方法。

【請求項3】 重合促進剤の含有量が、ポリマー原料100重量部に対し、0.5～50重量部であることを特徴とする請求項1記載のポリスクシンイミドの製造方法。

【請求項4】 触媒がリン酸類および／または亜リン化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリスクシンイミドの製造方法。

【請求項5】 亜リン化合物が亜リン酸エステルであることを特徴とする請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 重合促進剤が非プロトン性極性溶媒であることを特徴とする請求項1記載のポリスクシンイミドの製造方法。

【請求項7】 ポリマー原料がアスパラギン酸を主体とするモノマーであることを特徴とする請求項1記載のポリスクシンイミドの製造方法。

【請求項8】 重合を二軸攪拌翼を備えた横型攪拌装置を用いて行うことを特徴とする請求項1記載のポリスクシンイミドの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリスクシンイミドを製造する方法に関する。更に詳しくは、高分子量のポリスクシンイミドを高効率で製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ポリスクシンイミドの工業的な合成法として、無触媒下での熱重合が米国特許第5,116,513号明細書、同第5,219,986号明細書、同第5,315,010号明細書または特開平6-206937号公報等に開示されており、また、触媒を用いて重合する方法として、欧州特許644,257号公報で、アスパラギン酸、酸触媒、多官能基モノマー及び／または反応助剤（processing aid）を反応させる方法が開示されている。

【0003】しかしながら、無触媒下での製造方法では、転化率が低いか、もしくは高温での長い加工時間を必要としており、加えて、得られるポリスクシンイミドは、比較的分子量であるため、ポリマーとしての性能を発揮するには不充分である。また、触媒を用いた方法でも、多量の触媒を用いる必要があり、そのため、重合後の混合物からの触媒の除去操作が大変である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ポリスクシンイミドは、加水分解されて対応するポリアミノ酸を生成し、肥料、スケール抑制剤、洗浄剤、保湿剤、顔料及び鉱物分散剤、ならびにボイラー及び冷却塔用の水添加剤等として有用である。加えて、ポリアミノ酸は生分解性材料であり、従来ポリアクリル酸等が使用されていた用途での代替材料として注目されている。そのため、高分子量のポリスクシンイミドを簡便にしかも高転化率で得る方法の出現が望まれている。

【0005】そのため、本発明の目的は、高分子量のポリスクシンイミドを簡便にしかも高転化率で得る製造方法を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、アスパラギン酸粉末を触媒の存在下、実質的に固相状態を維持しながら重合する方法に着目し、この際の触媒量を低減させても重合が良好に行われる方法につき鋭意検討した結果、少量の触媒とともに重合促進剤を併用することにより、短時間に高収率で高分子量のポリスクシンイミドの製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明の要旨は、ポリマー原料粉末を実質的に固相状態を保ちながら攪拌下、重合させて粉末状ポリスクシンイミドを製造する方法において、ポリマー原料100重量部に対し、触媒0.1～30重量部及び重合促進剤0.1～100重量部を原料粉末中に存在させることを特徴とするポリスクシンイミドの製造方法に存する。以下に本発明の方法を詳述する。

## 【0008】

30 【発明の実施の態様】本発明でポリスクシンイミドとは、アスパラギン酸単独重合体だけでなく、共重合体のことも含む。

（ポリマー原料）本発明の方法においては、ポリマー原料として、アスパラギン酸を主体とするモノマーを用いることが望ましい。アスパラギン酸としては、L-、D-及びDL-アスパラギン酸をいずれも使用することができる。また、アスパラギン酸以外に、50mol%を超えない範囲で共重合可能な他のモノマーを用いることもできる。共重合可能なモノマーとして特に制限はないが、例えば、アスパラギン酸塩、グルタミン酸及びその塩、アラニン、ロイシン、リジン等のアミノ酸のほか、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酢酸等のヒドロキシカルボン酸、2-ヒドロキシエタノール等のアミノ基およびカルボン酸と反応しうる官能基を2個以上有する化合物等が挙げられる。更に、マレイン酸、アニリン等のアミノ基およびカルボン酸と反応しうる官能基を1個有する化合物等も分子量調節等の目的で使用することができる。

50 【0009】（触媒）本発明の方法で使用し得る重縮合反応用触媒としては、酸触媒が挙げられ、具体的には、

塩酸、硫酸、無水硫酸等の硫酸類、リン酸、ポリリン酸、メタリン酸、縮合リン酸および無水リン酸等のリン酸類、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル等の亜リン酸トリエステル類、亜リン酸ジフェニル等の亜リン酸ジエステル類、亜リン酸モノエステル、亜リン酸、および亜リン酸塩、等の亜リン酸化合物、p-トルエンスルホン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸およびトリフルオロメタンスルホン酸等の有機酸類が好ましい。これらの中で、高収率でしかも高分子量のポリマーが得られやすいという点でリン酸類、亜リン酸化合物が特に好ましい。亜リン酸化合物のなかでは、生成するポリマーの分子量、反応時間の点からいって亜リン酸トリエステルが好ましく、この中でさらに好ましくは亜リン酸トリフェニルが挙げられる。触媒の使用量は、ポリマー原料100重量部に対し、通常は、0.1~30重量部、好ましくは0.5~25重量部の範囲で使用される。上記触媒の使用量が0.1重量部未満であると重縮合反応の速度向上としての効果が少ない。また、30重量部を超えると、重合時に反応物が固化した状態となり、攪拌に大きな負担がかかるので好ましくない。

【0010】(重合促進剤)本発明の方法で使用し得る重合促進剤としては、ポリスクシンイミドを溶解し、重合反応を促進するものである。具体的には室温において、ポリスクシンイミドを好ましくは5wt/wt%以上、さらに好ましくは10wt/wt%以上溶解する溶媒等が挙げられる。好適な具体例としては、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒類が挙げられる。これらの中で、高分子量のポリスクシンイミドが得られる点でスルホランが特に好ましい。重合促進剤の使用量は、ポリマー原料100重量部に対し、通常は、0.1~100重量部、好ましくは0.5~50重量部の範囲で使用される。重合促進剤の使用量が0.1重量部未満であると重縮合反応の速度向上としての効果が少ない。また、100重量部を超えると、重合促進剤を除去するための工程が煩雑となり工業的な観点から好ましくない。

【0011】(触媒及び重合促進剤の分散法)本発明における重縮合反応を行う場合、ポリマー原料と触媒及び重合促進剤とが均質な状態になっていることが好ましい。ここで均質な状態とは、ポリマー原料と触媒及び重合促進剤の混合物が見かけ上粒度の揃った状態にあり、触媒及び重合促進剤がポリマー原料に部分的に混合された凝集体を含まない状態を意味する。均質な状態に混合せずに重縮合反応を行うと、一部熔融固化、分子量の低下及び反応終了後の残存ポリマー原料の増大という問題を生じるため好ましくない。

【0012】また、ポリマー原料と触媒及び重合促進剤の混合順序には、特に制限はなく、例えば、ポリマー原

料と重合促進剤の混合物に触媒を加えても、ポリマー原料と触媒と重合促進剤の3種を一度に混合しても良く、混合方法としては、特に制限はなく、一度に添加しても、少量ずつ添加しても、噴霧手段などを用いて混合してもよい。この際の混合機器としては、攪拌機、混練機および捏和機が好ましく、一般に用いられるものならば、特に限定されない。具体的には、ミル、ヘンシェルミキサー、ブレンダー及びニーダー等が用いられ、大型機器の具体例として、カワタ(株)社製「スーパーミキサー」、神鋼パントック(株)社製「SV-ミキサー」、「コニカルドライヤー」、大川原製作所(株)社製「MZ-プロセッサ」、(株)奈良機械製作所社製「パドルドライヤー」、(株)栗本鐵工所社製「SCプロセッサ」及び「加圧ニーダー」等が挙げられる。

【0013】(重縮合反応)本発明における重縮合反応は、好ましくは、前記混合物を加熱下、通常100~300℃、好ましくは150~250℃の範囲で、平均滞留時間が0.5~600分、好ましくは、0.5~240分、さらに好ましくは、1~180分の範囲内で攪拌または混練しながら、好ましくは固相で反応させる。反応は常圧で行っても良いが、反応時間を短縮させるといった観点から、減圧下で行うのが好ましい。

【0014】反応温度が100℃未満および平均滞留時間が0.5分未満であると、反応が容易に進行せず好ましくない。また、350℃を超える反応温度、600分を超える平均滞留時間で反応を行うと、分解生成物を生じたり、反応時間が長くなるなど経済的にも好ましくない。なお、この重合反応は常圧の場合、不活性雰囲気下で行うのが望ましく、使用される不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等特に制限はない。本発明の重合はポリマー原料が粉末状で供給され、一方、重合後の生成ポリマーも粉末状で回収される。重合途中においても、一部、場合により粘着ゾーンが発生することもあるが、全体的に見れば実質的に固相状態を保った重合が行われる。

【0015】本発明で用いる重合装置としては、バッチ式または連続式の縦型または横型の攪拌装置の付いた反応器または攪拌槽、混練機等が挙げられる。特に、二軸攪拌翼を備えた横型攪拌装置が好ましく、混練機として市販されているものが使用可能である。具体的には、住友重機械工業(株)社製「バイボラック」、三菱重工業(株)社製「SCR」、日本製鋼所(株)社製「TEX」、東芝機械(株)社製「TEM」、神戸製鋼所(株)社製「FCM」及び(株)栗本鐵工所社製「KRCニーダー」等が挙げられる。以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0016】

【実施例】本発明により得られたポリスクシンイミドの

分析は下記の測定方法で行った。

1) 重量平均分子量

東ソー(株)社製「TSKgel」™ GMHHR-M™ + 「TSKgel」™ G2000HHR™ カラム、および溶離液として10mM LiBrを添加したジメチルホルムアミドを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフ(示差屈折計)により得られたポリスチレン換算値である。

2) ポリマーへの転化率

反応生成物中のアスパラギン酸残存率を液体クロマトグラフによって測定し、下記式により転化率を計算した。

【0017】

【数1】 転化率(%) = 100 - 反応生成物中のアスパラギン酸残存率

【0018】(実施例1) L-アスパラギン酸粉末40g、85%リン酸4g及びスルホラン4gをミキサー(オスターブレンダー)中に仕込み、室温で15分間混合して混合物を得た。次いで、100mLのナスフラスコに上記で得られた混合物を仕込み、ロータリーエバポレータに装着した後、減圧下、油浴の設定温度180℃で3時間反応を行った。反応終了後、純水100gで4回洗浄し、さらにメタノール100gで洗浄した。次いで生成物を減圧下に100℃で12時間乾燥させ黄白色の粉末28.9gを得た。このポリスクシンイミドの重量平均分子量は、42000、ポリマーへの転化率は99.9%以上であった。

【0019】(実施例2) スルホランをN-メチル-2-ピロリドン4gに変更した以外は実施例1と同様の操作を行い、黄白色の粉末27.6gを得た。得られたポリスクシンイミドの重量平均分子量は31000、ポリマーへの転化率は99.9%以上であった。

【0020】(実施例3) 85%リン酸を2gに変更した以外は実施例1と同様の操作を行い、黄白色の粉末27.9gを得た。得られたポリスクシンイミドの重量平均分子量は30000、ポリマーへの転化率は99.2%であった。

(実施例4) 85%リン酸を亜リン酸トリフェニル4gに変更した以外は実施例1と同様の操作を行い、黄白色の粉末27.6gを得た。得られたポリスクシンイミドの重量平均分子量は43000、ポリマーへの転化率は99.9%以上であった。

【0021】(実施例5) L-アスパラギン酸100g、85%リン酸10g及びスルホラン50gをミキサー(オスターブレンダー)中に仕込み、室温で15分間混合して混合物を得た。次いで、冷却器、温度計、窒素導入管及び攪拌機を備えた四口分解フラスコ内に上記で得られた混合物を仕込み、マントルヒーターで加熱しながら、窒素気流下で重縮合を開始した。内温が165℃付近で水が留去し始めたため、この点を反応開始とし、200℃まで30分間昇温させ、さらに同温度で3時間攪拌を行った。反応終了後、純水100gで4回洗浄し、さらにメタノール100gで洗浄した。次いで生成物を減圧下に100℃で12時間乾燥させ黄白色の粉末25.4gを得た。このポリスクシンイミドの重量平均分子量は、34000、ポリマーへの転化率は99.9%以上であった。

【0022】(比較例1) スルホランを除いた以外は実施例1と同様の操作を行い、薄褐色の粉末を得た。得られたポリスクシンイミドの重量平均分子量は15000、ポリマーへの転化率は85.1%であった。

(比較例2) L-アスパラギン酸100g単独を冷却器、温度計、窒素導入管及び攪拌機を備えた四口分解フラスコ内に仕込み、マントルヒーターで加熱しながら、窒素気流下で重縮合を開始した。内温が200℃付近で水が留去し始めたため、この点を反応開始とし、同温度で7時間攪拌を行い、薄桃色の粉末85.0gを得た。このポリスクシンイミドの重量平均分子量は、7000、ポリマーへの転化率は41.0%であった。

【0023】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、特別な反応装置、あるいは特別な工程などが不要で極めて効率的に高分子量のポリスクシンイミドが、製造できる。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-302088

(43)Date of publication of application : 25.11.1997

(51)Int.Cl.

C08G 73/10

C08G 69/10

(21)Application number : 08-124774

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 20.05.1996

(72)Inventor : NAKATO TAKESHI  
TOMITA MASAYUKI  
KURAMOCHI MAYUMI

## (54) PRODUCTION OF POLYSUCCINIMIDE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a high-mol. -wt. polysuccinimide by subjecting a powdery polymer feedstock contg. specified amts. of a catalyst and a polymn. accelerator to solid-state polymn. under stirring.

**SOLUTION:** 100 pts.wt. powdery polymer feedstock (e.g. L-aspartic acid), 0.1-30 pts.wt., pref. 0.5-25 pts.wt., catalyst (e.g. a phosphoric or phosphorous compd.), and 0.1-100 pts.wt., pref. 0.5-50 pts.wt., polymn. accelerator comprising an aprotic polar solvent (e.g. sulfolane) are fed into a mixer and mixed at room temp. for a certain time. The resultant mixture is subjected to solid-state polymn. by kneading it with a horizontal stirring apparatus under a reduced pressure at about 100-300° C, pref. 150-250° C, for 0.5-240min, pref. 1-180min. The resultant polymer is washed with water and then with methanol and dried under a reduced pressure, thus giving a high-mol. -wt. polysuccinimide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP-A-9-302088

Laid-Open Date: November 25, 1997

Application No.: 8-124774

Application Date: May 20, 1996

5 Applicant: Mitsubishi Chem. Corp.

[Title of the Invention]

METHOD FOR PRODUCTION OF POLYSUCCINIMIDE

10 [Claims]

1. A method for the production of a powdery polysuccinimide which comprises polymerizing a powdery polymer-forming material under agitation while kept in a substantially solid phase, which method comprises  
15 incorporating in said powdery polymer-forming material 0.1 to 30 parts by weight of a catalyst and 0.1 to 100 parts by weight of a polymerization promoter based on 100 parts by weight of the polymer-forming material.

2. A method according to claim 1, wherein the content  
20 of the catalyst is in the range of 0.5 to 25 parts by weight based on 100 parts by weight of the polymer-forming material.

3. A method according to claim 1, wherein the content of the polymerization promoter is in the range of 0.5 to 50 parts by weight based on 100 parts by weight of the  
25 polymer-forming material.

4. A method according to claim 1, wherein said catalyst is a phosphoric acid and/or phosphorous compound.

5. A method according to claim 4, wherein said phosphorous compound is a phosphorous ester.

30 6. A method according to claim 1, wherein said polymerization promoter is an aprotic polar solvent.

7. A method according to claim 1, wherein said polymer-forming material comprises a monomer based on aspartic acid.

8. A method according to claim 1, wherein the  
5 polymerization is performed by using a horizontal mixing apparatus equipped with a twin-screw agitating blade.